

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-307808

(43)Date of publication of application : 21.12.1990

(51)Int.Cl.

C01B 13/14  
 C01G 3/00  
 C23C 14/08  
 C23C 14/56  
 H01B 13/00  
 H01L 39/24  
 // C04B 41/87  
 H01B 12/06

(21)Application number : 01-126848

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 19.05.1989

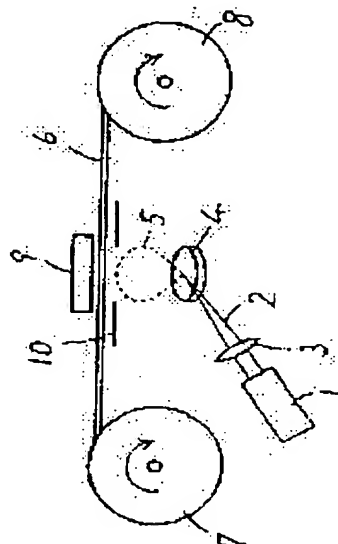
(72)Inventor : YOSHIDA NORIYUKI

## (54) METHOD AND DEVICE FOR PRODUCING OXIDE SUPERCONDUCTING WIRE

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the above wire having high quality by travelling a tape-shaped substrate in the longitudinal direction and forming a film of an oxide superconducting material by vapor deposition with laser.

**CONSTITUTION:** A zirconia ceramic tape or an Ni (alloy) tape as a tape-shaped substrate 6 is travelled from a sending reel 7 to a winding reel 8 in the longitudinal direction. A flat target 4 made of an oxide superconducting material selected among a Y-Ba-Cu-O, Bi-Sr-Ca-Cu-O or Tl-Ba-Cu-O type oxide superconducting material is irradiated with laser light 2 emitted from laser 1 and converged by a lens 3 and atoms and/or molecules scattered from the target 4 is deposited on the substrate 6 through a mask 10 for limiting a film forming region.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-307808

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)12月21日

C 01 B	13/14	Z A A	Z	6939-4G
C 01 G	3/00	Z A A		8216-4G
C 23 C	14/08	Z A A		8722-4K
	14/56	Z A A		9046-4K
H 01 B	13/00	Z A A		7364-5G
H 01 L	39/24	Z A A	B	8728-5F
// C 04 B	41/87	Z A A	F	7412-4G
H 01 B	12/06	Z A A	B	8936-5G

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全5頁)

⑯ 発明の名称 酸化物超電導線材の製造方法および装置

⑰ 特 願 平1-126848

⑱ 出 願 平1(1989)5月19日

⑲ 発 明 者 葭 田 典 之 大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

⑳ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

㉑ 代 理 人 弁理士 深見 久郎 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

酸化物超電導線材の製造方法および装置

2. 特許請求の範囲

(1) レーザ光を、酸化物超電導材料からなる平面表面を有するターゲットに照射し、ターゲットより飛散した原子および/または分子を基板の上に堆積させる、レーザ蒸着法を用いるとともに、

前記基板としてテープ状をなすテープ状基板を用い、当該テープ状基板をその長手方向に並進させながら、テープ状基板の表面に酸化物超電導材料膜を形成することを特徴とする、酸化物超電導線材の製造方法。

(2) 前記酸化物超電導材料膜を形成するとき、成膜領域を限定するためのマスクを前記ターゲットと前記テープ状基板との間に配置する、請求項1記載の酸化物超電導線材の製造方法。

(3) 請求項1または2記載の方法において、前記ターゲットと前記レーザ光を発生するレーザとの複数組の組合わせを、前記テープ状基板の長

手方向に直列に並べ、前記酸化物超電導材料膜を形成するステップを、並進する前記テープ状基板に対して、複数回繰返すことを特徴とする、酸化物超電導線材の製造方法。

(4) 前記レーザ光として、エキシマレーザにより発生されるレーザ光、窒素レーザにより発生されるレーザ光、またはYAGレーザにより発生される4倍もしくは2倍高調波レーザ光を用いる、請求項1ないし3のいずれかに記載の酸化物超電導線材の製造方法。

(5) 前記テープ状基板として、ジルコニアセラミックテープ、またはニッケルもしくはニッケル基合金からなる金属テープを用いる、請求項1ないし4のいずれかに記載の酸化物超電導線材の製造方法。

(6) 前記ターゲットを構成する酸化物超電導材料として、Y-Ba-Cu-O、Bi-Sr-Ca-Cu-O、またはTl-Ba-Ca-Cu-O系超電導材料を用いる、請求項1ないし5のいずれかに記載の酸化物超電導線材の製造方法。

(7) テープ状基板のための供給装置および巻取装置を備え、前記供給装置と前記巻取装置との間で、テープ状基板をその長手方向に並進させる基板保持手段と、

レーザ光を発生するレーザと、

前記レーザ光が照射されるとともに、前記レーザ光が照射されることによって前記並進されるテープ状基板に堆積されるべき原子および／または分子を飛散する、酸化物超電導材料からなるターゲットと、

を備える、酸化物超電導線材の製造装置。

(8) 前記レーザと前記ターゲットとの複数組の組合わせが、前記並進されるテープ状基板の長手方向に沿って直列に配置される、請求項7記載の酸化物超電導線材の製造装置。

(9) 前記ターゲットと前記テープ状基板との間に、成膜領域を限定するためのマスクが配置された、請求項7または8記載の酸化物超電導線材の製造装置。

### 3. 発明の詳細な説明

Cu-O、またはTl-Ba-Ca-Cu-O系の酸化物超電導膜を堆積させ、いくつかの商品質膜が得られている（以下、第2の従来技術）。たとえば、B.Roas他、Appl. Phys. Lett. 53, 1557(1988)参照。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、上述した第1の従来技術では、酸化物超電導材料が示す電流の異方性を線材の長手方向に揃えるといった望ましい状態にする制御方法がなく、線材として最も重要な臨界電流密度は、液体窒素温度において、 $10^4 \text{ A/cm}^2$ 程度に留まっていた。

他方、第2の従来技術では、チタン酸ストロンチウム、酸化マグネシウム等の単結晶基板上に成膜した場合において、液体窒素温度における臨界電流密度は、 $10^5 \text{ A/cm}^2$ という高品質の膜が得られているが、成膜できる面積はたかだか $2 \times 2 [\text{cm}^2]$ 程度であり、したがって、長尺の基板上に膜を形成し、もって超電導線材とすることは実質的に不可能であった。

#### 〔産業上の利用分野〕

この発明は、酸化物超電導線材の製造方法および装置に関するもので、特に、テープ状基板の表面に酸化物超電導材料膜を形成した線材の製造方法および装置に関するものである。

#### 〔従来の技術〕

酸化物超電導線材の製造方法として、銀パイプに酸化物超電導材料の粉末を充填し、次いで伸線する方法、またはフレキシブルな基材上にプラズマ溶射により酸化物超電導材料の厚膜を堆積させる方法、などが開発されている（以下、第1の従来技術）。

他方、酸化物超電導線材の製造方法には未だ適用されていないが、酸化物超電導材料からなる薄膜を形成する方法として、レーザ蒸着法が提案されている。レーザ蒸着法においては、たとえば、エキシマレーザ、窒素レーザ、YAGレーザの第2高調波、皮膜ガスレーザなどが用いられ、チタン酸ストロンチウム、酸化マグネシウム等の基板上に、Y-Ba-Cu-O、Bi-Sr-Ca-

それゆえに、この発明の目的は、レーザ蒸着法を用いながら、高品質の酸化物超電導線材の製造を可能にしようとするところである。

#### 〔課題を解決するための手段〕

この発明によれば、上述の技術的課題を解決するため、次のような酸化物超電導線材の製造方法および製造装置が提供される。

この発明にかかる酸化物超電導線材の製造方法は、レーザ光を、酸化物超電導材料からなる平面表面を有するターゲットに照射し、ターゲットより飛散した原子および／または分子を基板上に堆積させる、レーザ蒸着法を用いるとともに、前記基板としてテープ状をなすテープ状基板を用い、当該テープ状基板をその長手方向に並進させながら、テープ状基板の表面に酸化物超電導材料膜を形成することを特徴とするものである。

上記の製造方法において、成膜領域を限定するため、ターゲットとテープ状基板との間に、マスクを配置してもよい。

また、ターゲットとレーザ光を発生するレーザ

との複数組の組合わせを用い、これらの組合わせをテープ状基板の長手方向に直列に並べ、酸化物超電導材料膜を形成するステップを、並進するテープ状基板に対して、複数回繰返すようにしてもよい。

また、レーザ光としては、エキシマレーザにより発生されるレーザ光、窒素レーザにより発生されるレーザ光、またはYAGレーザにより発生される4倍もしくは2倍高調波レーザ光を用いることが好ましい。

また、テープ状基板としては、これに可塑性を与えるため、ジルコニアセラミックテープ、またはニッケルもしくはニッケル基合金からなる金属テープが有利に用いられる。

また、ターゲットを構成する酸化物超電導材料としては、 $Y-Ba-Cu-O$ 、 $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ 、または $Tl-Ba-Ca-Cu-O$ 系超電導材料が有利に用いられる。

この発明によれば、また、上述した方法を実施するための酸化物超電導線材の製造装置が提供さ

れる。この製造装置は、

テープ状基板のための供給装置および巻取装置を備え、前記供給装置と前記巻取装置との間で、テープ状基板をその長手方向に並進させる基板保持手段と、

レーザ光を発生するレーザと、

前記レーザ光が照射されるとともに、前記レーザ光が照射されることによって前記並進されるテープ状基板に堆積されるべき原子および/または分子を飛散する、酸化物超電導材料からなるターゲットと、

を備える。

〔作用〕

レーザ蒸着法による酸化物超電導材料の膜形成によれば、たとえば、チタン酸ストロンチウム、酸化マグネシウム等の単結晶基板上に約2cm角程度の領域にのみ高品質膜を形成することが可能であった。この発明によれば、テープ状基板をその長手方向に並進させることにより、上述のような高品質膜をテープ状基板の長手方向に堆積させ

ていくことができる。

〔発明の効果〕

このように、この発明によれば、高品質の酸化物超電導材料膜の形成が可能であるというレーザ蒸着法の利点を生かしながら、テープ状基板をその長手方向に並進させることによって、このような高品質の酸化物超電導材料膜を表面に形成したテープ状基板からなる酸化物超電導線材を得ることが可能になる。

したがって、この発明によって得られた酸化物超電導線材は、たとえば、超電導電力ケーブル、マグネット用線材、等として有利に用いることができる。

また、レーザ蒸着法は、スパッタリング法、真空蒸着法に比べて、成膜速度が大きい。そのため、後述する実施例によれば、たとえば5cm/分～50cm/分程度の速い線材製造速度が可能である。したがって、この発明は、特に数10～数100kmといった長さの電力ケーブル用線材の製造に適用すれば、極めて効果的である。

なお、この発明にかかる酸化物超電導線材の製造方法において、ターゲットとして平面表面を有するものを用いるのは、ターゲットの表面状態が得られた酸化物超電導材料膜の特性に影響を与えるからである。すなわち、ターゲットの表面が荒れていると、レーザ光がターゲットに与えるエネルギー密度が微妙に変化し、それによって膜の特性に変化を生じさせる。したがって、安定した特性を持続しながら膜を形成するためには、ターゲットは、平面表面を有していることが望ましい。

酸化物超電導材料膜を形成するとき、成膜領域を限定するためにマスクを用いると、次のような利点が奏される。すなわち、前述したように、レーザ蒸着法によれば、約2cm角程度の領域にのみ高品質膜を形成することが可能である。したがって、このように限られた領域に形成される高品質膜のみがテープ状基板に堆積されるようにマスクを用いると、テープ状基板には、レーザ蒸着法によって得られる膜のうち、高品質の膜のみを形成することが可能になる。

また、並進するテープ状基板に対して、複数のターゲットおよびレーザの組合わせを直列に並べ、テープ状基板を、このようにして与えられた複数のレーザ蒸着工程に通せば、成膜速度を工程数に比例させて大きくすることができる。言換えると、同一の膜厚を得るために必要とする時間を短縮することができる。それゆえに、長尺の酸化物超電導線材であっても、これを能率的に製造することができる。

また、レーザ光としては、高いエネルギー密度を有するものを用いると、レーザ蒸着工程において、光化学反応により低温化を図ることができる。そのようなレーザ光としては、エキシマレーザにより発生されるレーザ光(ArF、KrF、XeClレーザ)があり、それぞれの発振波長は、193nm、248nm、308nm)、窒素レーザにより発生されるレーザ光(発振波長:337nm)、YAGレーザの4倍もしくは2倍高調波レーザ光(各々の発振波長:532nm、266nm)がある。

ターゲット4は、酸化物超電導材料から構成される。したがって、テープ状基板6の表面には、酸化物超電導材料膜がレーザ蒸着により形成される。このような酸化物超電導材料膜の成膜領域を、テープ状基板6の、基板加熱源9による加熱領域に限定するため、テープ状基板6とターゲット4との間には、マスク10が配置される。

なお、第1図では図示しないが、排気装置を備える真空チャンバが、少なくとも、ターゲット4およびテープ状基板6の加熱部分を取囲むように設けられている。

第2図は、この発明の他の実施例にかかる酸化物超電導線材の製造装置の説明図である。

第2図に示した装置は、第1図に示したレーザ装置1、レンズ3、ターゲット4、基板加熱源9およびマスク10を備えるアセンブリが、並進されるテープ状基板6の長手方向に沿って直列に配置されていることが特徴である。その他の構成については、第1図に示した装置と同様であるので、相当の部分には、同様の参照番号を付し、重複す

#### [実施例]

第1図は、この発明の一実施例にかかる酸化物超電導線材の製造装置の概要を示す説明図である。

第1図を参照して、レーザ装置1から出射されたレーザ光2は、レンズ3により集光され、平面表面を有するターゲット4に照射される。レーザ装置1がパルス発振を行なうものでは、パルスの繰返しを繰返させ、連続発振を行なうものでは、一定の光出力を維持させる。ターゲット4の、レーザ光2が照射された部分付近には、プラズマ5が発生される。

他方、テープ状基板6は、その供給装置となる送出リール7から、その巻取装置となる巻取リール8へと移送される。送出リール7と巻取リール8との間において、テープ状基板6は、その長手方向に並進される。テープ状基板6の、このように長手方向に並進される経路は、ターゲット4の上方に位置される。ターゲット4の法線には、基板加熱源9が位置され、そこからの輻射熱により、テープ状基板6が加熱される。

る説明は省略する。

第2図に示した装置によれば、テープ状基板6は、それがその長手方向に並進される間、複数の蒸着工程を受ける。したがって、テープ状基板6が送出リール7から巻取リール8に至る間に受ける蒸着の合計時間は、上述した蒸着工程数倍に増加し、これにより、同一の膜厚を得るために一蒸着工程に必要な時間は、工程数分の1に減少するため、線材製造速度は、蒸着工程数倍にすることができる。

次に、この発明に従って行なったより具体的な実施例について説明する。

#### 実施例1

第1図に示したレーザ蒸着成膜装置を用いて、酸化物超電導線材の製造を行なった。レーザ装置1として、エキシマレーザ装置を用い、ArF発振によるレーザ光(波長:193nm)をターゲット4に照射した。このレーザ光は、パルス発振するもので、パルス繰返しは、50pps[pulses per second]とした。第1図の装置は、レー